

УТВЕРЖДАЮ

Директор Института СО РАН

академик Бухтияров Валерий Иванович

«20» сентября 2021 г.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Институт катализа СО РАН).

Диссертация «Фотокаталитическое получение водорода из водных растворов неорганических соединений и органических субстратов растительного происхождения под действием видимого света» выполнена в отделе гетерогенного катализа Института катализа СО РАН.

В период диссертации соискатель Куренкова Анна Юрьевна работала в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», в отделе гетерогенного катализа в должности младшего научного сотрудника.

В 2017 г. Куренкова А.Ю. окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по направлению подготовки 04.04.01 «Химия».

С 2017 по 2021 год соискатель проходила обучение в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по направлению подготовки 04.06.01 «Химические науки».

Диплом об окончании аспирантуры был выдан в 2021 году Федеральным государственным бюджетным учреждением науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель – доктор химических наук Козлова Екатерина Александровна, работает ведущим научным сотрудником в отделе гетерогенного катализа в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

По итогам обсуждения диссертации на семинаре отдела гетерогенного катализа принято следующее заключение:

## **Актуальность работы**

В настоящее время в связи с растущими выбросами парниковых газов все больше внимания уделяется поиску и разработке альтернативных источников энергии. Одним из перспективных источников является солнечное излучение, энергия которого может быть преобразована в химическую в процессе фотокаталитического выделения водорода. Преимуществами водорода среди других энергоносителей является высокая теплота сгорания и продукт горения – вода. в настоящее время основным источником промышленного получения водорода является ископаемое топливо. Кроме образования нежелательных продуктов, традиционные процессы получения водорода протекают при высоких температурах, что требует дополнительных затрат.

Преимуществами фотокаталитического получения водорода являются:

- Получение чистого водорода;
- Возможность использования доступного сырья – биомассы – для получения водорода;
- Протекание реакции при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Одним из наиболее перспективных фотокатализаторов, функционирующих под действием видимого света, является CdS, для улучшения его фотокаталитических свойств применяют различные методы. Большинство исследований, представленных в литературе по фотокатализу под действием излучения видимого диапазона, сосредоточено на выделении водорода из растворов неорганических доноров электронов, таких как система  $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Малая часть исследований касается водных растворов сахаров, и лишь в единичных работах представлены результаты по изучению фотокаталитического выделения водорода из сложных нерастворимых растительных компонентов, таких, как крахмал, целлюлоза, древесные опилки.

Диссертационная работа направлена на создание высокоэффективных систем на основе твердого раствора  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  для фотокаталитического выделения водорода из водных растворов неорганических соединений и органических субстратов растительного происхождения.

## **Научная новизна**

В ходе работы были получены следующие оригинальные результаты:

1. Впервые было проведено систематическое исследование активности фотокатализатора с использованием различных доноров электронов, как неорганических, так и органических, являющимися компонентами растительной биомассы; совершен переход от растворимых (сахара) к малорастворимым (целлюлоза, крахмал) компонентам биомассы.

2. Исследованы продукты фотокаталитического гидролиза биомассы. Показано влияние условий проведения процесса на скорость выделения водорода и состав продуктов окисления органического субстрата.
3. Впервые предложена математическая модель для описания зависимости скорости реакции от начальной концентрации сахара (глюкозы, ксилозы) и гидроксида натрия, рассчитаны параметры аппроксимации.
4. Предложен механизм фотокаталитического выделения водорода из малорастворимых компонентов биомассы.

#### **Практическая значимость**

В результате проделанной работы были разработаны подходы для создания высокоэффективной автономной системы на основе сульфидных фотокатализаторов для получения водорода под действием видимого излучения из различных доноров электронов. Предложенные математические модели, описывающие зависимости скорости реакции от начальной концентрации сахара и гидроксида натрия, могут быть использованы для прогнозирования значений фотокаталитических активностей материалов в определенном диапазоне концентраций. Особый интерес представляет использование первичных продуктов переработки биомассы - крахмала, целлюлозы, что позволит снизить затраты на процесс переработки биомассы в растворимые соединения, что, в конечном итоге, благоприятно скажется на стоимости получаемого водорода. Предложены простые и малоэнергозатратные методы обработки биомассы растений для увеличения эффективности выделения водорода. Показано, что фотокаталитическое выделение водорода из малорастворимых компонентов биомассы сопровождается частичной деполимеризацией исходного субстрата и образованием карбоновых кислот в качестве продуктов окисления.

#### **Достоверность результатов проведенных исследований**

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современного оборудования, имеющего высокий уровень точности измеряемых параметров, воспроизводимостью и согласованностью данных, полученных различными методами исследования. Результаты работы проходили экспертизу в рецензируемых научных журналах и неоднократно обсуждались на всероссийских и международных научных конференциях.

#### **Соответствие специальности 1.4.14 «Кинетика и катализ»**

1. Диссертационная работа соответствует п.2 «Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений.

Исследование природы каталитического действия и промежуточных соединений реагентов с катализатором с использованием химических, физических, квантово-химических и других методов исследования», п.3 «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности», п.4 «Исследование каталитических превращений в условиях физических воздействий (электрокатализ, фотокатализ, катализ под действием СВЧ-излучения, кавитации, звукового поля, механохимии и проч.)» паспорта специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ». Соответствие содержания диссертационной работы специальности 1.4.14 – «Кинетика и катализ», по которой она представляется к защите, подтверждается публикациями в соответствующих научных журналах и участием в конференциях по каталитической тематике.

#### **Личный вклад соискателя**

Куренковой А.Ю. были синтезированы фотокатализаторы, измерены значения скоростей выделения водорода в различных условиях, рассчитаны квантовые выходы, представлены результаты работы на конференциях. Постановка задач, обсуждение результатов кинетических экспериментов, интерпретация данных физикохимических методов исследования образцов, подготовка публикаций проводились при непосредственном участии автора работы.

#### **Полнота опубликования результатов**

По материалам диссертационной работы опубликовано восемь статей в журналах, индексируемых в системах цитирования Web of Science и Scopus, и девять тезисов докладов.

1. Kozlova E.A. Effect of Titania Regular Macroporosity on the Photocatalytic Hydrogen Evolution on  $Cd_{1-x}Zn_xS/TiO_2$  Catalysts under Visible Light / E.A. Kozlova, A.Y. Kurenkova, V.S. Semeykina, E.V. Parkhomchuk, S.V. Cherepanova, E.Y. Gerasimov, A.A. Saraev, V.V. Kaichev, V.N. Parmon // ChemCatChem. – 2015. – Т. 7. – № 24.
2. Kurenkova A.Y. The Effect of Hydrothermal Treatment on Activities of  $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  Photocatalyst under Visible Light / A.Y. Kurenkova, P.A. Kolinko, S.V. Cherepanova, E.A. Kozlova // Materials Today: Proceedings. – 2017. – Т. 4. – № 11. – С. 11371-11374.
3. Kozlova E.A. Photocatalytic hydrogen production using Me/ $Cd_{0.3}Zn_{0.7}S$  (Me = Au, Pt, Pd) catalysts: Transformation of the metallic catalyst under the action of the reaction medium / E.A. Kozlova, A.Y. Kurenkova, P.A. Kolinko, A.A. Saraev, E.Y. Gerasimov, D.V. Kozlov // Kinetics and Catalysis. – 2017. – Т. 58. – № 4.

4. Kozlova E.A. Synthesis of multiphase Au/Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S/ZnS photocatalysts for improved photocatalytic performance / E.A. Kozlova, E.N. Gribov, A.Y. Kurenkova, S. V. Cherepanova, E.Y. Gerasimov, D. V. Kozlov // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Т. 44. – № 42. – С. 23589-23599.
5. Kurenkova A.Y. New insights into the mechanism of photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solutions of saccharides over CdS-based photocatalysts under visible light / A.Y. Kurenkova, D. V. Markovskaya, E.Y. Gerasimov, I.P. Prosvirin, S. V. Cherepanova, E.A. Kozlova // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – Т. 45. – № 55. – С. 30165-30177.
6. Kurenkova A.Y. CdS-based photocatalyst for hydrogen evolution from the cellulose aqueous suspension / A.Y. Kurenkova, E.A. Kozlova // AIP Conference Proceedings. – 2020. – Т. 2313. – № 1. – С. 060009.
7. Kurenkova A.Y. Sustainable Hydrogen Production from Starch Aqueous Suspensions over a Cd<sub>0.7</sub>Zn<sub>0.3</sub>S-Based Photocatalyst / A.Y. Kurenkova, T.B. Medvedeva, N.V. Gromov, A.V. Bukhtiyarov, E.Y. Gerasimov, S.V. Cherepanova, E.A. Kozlova // Catalysts. – 2021. – Т. 11. – № 7. – С. 870.
8. Kozlova E.A. Comparative study of photoreforming of glycerol on Pt/TiO<sub>2</sub> and CuO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysts under UV light / E.A. Kozlova, A.Y. Kurenkova, E.Y. Gerasimov, N.V. Gromov, T.B. Medvedeva, A.A. Saraev, V.V. Kaichev // Materials Letters. – 2021. – Т. 283. – С. 128901.
9. Kurenkova A.Y. Hydrogen Evolution from Biomass Constituent Solutions Under Visible Light Irradiation / A.Y. Kurenkova, E.A. Kozlova // 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level», Novosibirsk, 16-19 May 2021. –ИК СО РАН., 2021.– С.136-137.
10. Куренкова А.Ю. Фотокаталитическое выделение водорода из суспензии целлюлозы под действием видимого излучения / А.Ю. Куренкова, Е.А. Козлова // VI Всероссийская научная молодёжная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии», Омск, 18-20 мая 2021. –ИК СО РАН., 2020.– С.81-82.
11. Kurenkova A.Y. Investigation of Photocatalyst for Hydrogen Evolution from Glucose Solution / A.Y. Kurenkova, E.A. Kozlova // VI international scientific school-conference for young scientists «Catalysis: From Science to Industry». – Tomsk, 6-10 Oct 2020 – Ivan Fedorov., 2020. – С.54.
12. Куренкова А.Ю. Фотокатализаторы 1% Pt/Cd<sub>0.6</sub>Zn<sub>0.4</sub>S/ZnS для выделения водорода из растворов компонентов биомассы / А.Ю. Куренкова, Е.А. Козлова // VII Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации.

ФТИ-2020», Екатеринбург, 18-22 мая 2020 г. – Екатеринбург: УрФУ, 2020. – С.785-786.

13. Kurenkova A.Y. Photocatalytic Hydrogen Evolution from Glucose Aqueous Solutions under Visible Light Irradiation / A.Y. Kurenkova, D.V. Markovskaya, E.A. Kozlova // XI International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions (MCR-XI)», Sochi, 7-11 Oct 2019. – Boreskov Institute of Catalysis., 2019.– С.139-140.
14. Kurenkova A.Y. Photocatalytic Hydrogen Evolution on Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S: the Effect of Hydrothermal Treatment / A.Y. Kurenkova, E.A. Kozlova, S.V. Cherepanova // 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level», Moscow, May 20-23, 2018. – Boreskov institute of Catalysis SB RAS.,2018.– С.117-118.
15. Куренкова А.Ю. Исследование трансформации фотокатализаторов на основе Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S после гидротермальной обработки / А.Ю. Куренкова, Е.А. Козлова // Материалы 55-й Международной научной студенческой конференции МНСК-2017: Химия.–ИПЦ НГУ.,2017.– С.12.
16. Куренкова А.Ю. Влияние гидротермальной обработки на активность катализаторов на основе Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S в реакции выделения водорода под действием видимого излучения / А.Ю. Куренкова, Е.А. Козлова, П.А. Колинко // Передовые материалы – 2016: синтез, обработка и свойства наноструктур: материалы Российско-Японской международной конференции, Новосибирск, 30 окт. – 3 нояб. 2016. –Новосибирский государственный университет.,2016.– С.126-127.
17. Куренкова А.Ю. Воздействие излучения на частицы металлов в катализаторах Me/Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>S (Me = Au, Pt, Pd) в реакции выделения водорода под действием видимого света / А.Ю. Куренкова // Материалы 54-й Международной научной студенческой конференции МНСК-2016: Химия, Новосибирск, 16-20 апреля 2017.–Новосибирский государственный университет.,2016.– С.16.

В приведённых работах основные результаты и выводы диссертации изложены с достаточной полнотой.

Диссертация «Фотокаталитическое получение водорода из водных растворов неорганических соединений и органических субстратов растительного происхождения под действием видимого света» Куренковой Анны Юрьевны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 «Кинетика и катализ».

Заключение принято на заседании отдела гетерогенного катализа Института катализа СО РАН.

На заседании присутствовало 48 человек, в том числе 10 докторов наук, 23 кандидата наук. Результаты голосования: «за» - 48 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел., протокол №9/2 от «15» сентября 2021 г.

Председатель семинара

Снытников П.В., д.х.н.,

Заведующий отделом гетерогенного катализа

Института катализа СО РАН

Секретарь семинара

Попова Т.К.,

помощник заведующего отделом